

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316445

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C09K 13/02

C08J 7/00

H05K 3/38

(21)Application number : 08-137786

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1996

(72)Inventor : OGAWA NOBUYUKI

SHIMIZU HIROSHI

NAKASO AKISHI

TSUYAMA KOICHI

URASAKI NAOYUKI

(54) ETCHING SOLUTION FOR EPOXY RESIN CURED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an etching solution for epoxy resin cured products which can readily roughen or etch an unmodified epoxy resin with high safety in no need of concentrated sulfuric acid, chromic acid or alkaline permanganate salt.

SOLUTION: This etching solution can etch cured products of a heat-setting epoxy resin composition comprising a film-forming epoxy polymer with a molecular weight of $\geq 100,000$ prepared by heat-polymerizing a difunctional epoxy resin and a halogenated difunctional phenol in the presence of a catalyst, a crosslinking agent and a polyfunctional epoxy resin, comprises an amide solvent and an alkali metal compound solution in an alcoholic solvent, and has a flash point of $\geq 90^\circ \text{C}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES * JP 09-316495 A

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The etching reagent of the epoxy resin hardened material which is the solution which consists of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols were heated under existence of a catalyst, and carried out the polymerization epoxy polymer, a cross linking agent, and a polyfunctional epoxy resin, and which etches the hardened material of a thermosetting epoxy resin constituent, consists of an amide system solvent and an alcoholic system solvent solution of an alkali metal compound, and is characterized by the flash point being 90 degrees C or more.

[Claim 2] The etching reagent of the epoxy resin hardened material according to claim 1 with which an amide system solvent is characterized by being an N-methyl - 2 - pyrrolidone.

[Claim 3] The etching reagent of the epoxy resin hardened material according to claim 1 or 2 with which an alkali metal compound is characterized by being a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, or a potassium hydroxide.

[Claim 4] It is the etching reagent of an epoxy resin hardened material given in either among claims 1-3 to which an alcoholic system solvent is characterized by being chosen from among ethylene glycol, diethylene-glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene-glycol, diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene-glycol-monoethyl-ether, diethylene-glycol monobutyl ether, 1, and 2 - propanediols.

[Claim 5] It is the etching reagent of an epoxy resin hardened material given in either among claims 1-4 characterized by for an amide system solvent being 50 - 99% of the weight of the range, and the alcoholic system solvent solution of the alkali metal compound of the range whose concentration of an alkali metal compound is 0.5 - 30 % of the weight being 1 - 50% of the weight of the range.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP 09-316445A

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention is used for an insulating material, adhesives, a coating, etc. — a film — it is related with the etching reagent which eats away the thermosetting epoxy resin hardened material [—izing / a hardened material].

[0002]

[Description of the Prior Art] Roughening and an application which is removed and used came out of some resin as it was used in various fields since the epoxy resin is excellent in the electrical property and an adhesive property like polyimide resin, and the application spread.

[0003] Polyimide resin is roughened, or about the etching reagent for removing, basic solutions, such as a hydrazine, are well known as proposed with the Provisional-Publication-No. 50-No. 4577 official report, the Provisional-Publication-No. 51-No. 27464 official report, or the Provisional-Publication-No. 53-No. 49068 official report.

[0004] An epoxy resin is roughened, or about the etching reagent for removing, etching reagents, such as the concentrated sulfuric acid and the chromic acid which are used for surface roughening processing, DESUMIA processing or etchback processing of the epoxy resin hardened material used for a printed wired board, etc., or an alkali permanganate, are known as proposed with the Provisional-Publication-No. 54-No. 144968 official report, the Provisional-Publication-No. 62-No. 104197 official report, etc.

[0005] Moreover, the approach of adding acrylic resin meltable to alkali to an epoxy resin, and making roughening and etching removal easy is also proposed with the publication-number 5-No. 218651 official report.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the hardened material of a non-denaturalized epoxy resin is roughened or carrying out etching removal is using concentrated sulfuric acid, the chromic acid, or the alkali permanganate, these liquid is the chemicals applicable to the specified chemical substances of labor security and hygiene law, sufficient cautions for handling are required for it, it is dealt with further, and a person has the technical problem must be cautious of insurance — a duty of a medical checkup is imposed periodically. Furthermore, sufficient concentration management is needed, and in order to remove an epoxy resin completely, the elevated temperature around 80 degrees C and the time amount for 30 minutes or more are required for an alkali permanganate, since absorptivity of concentrated sulfuric acid is strong.

[0007] Moreover, in order to roughen an epoxy resin or to make it easy to carry out etching removal, when the modified epoxy resin which added acrylic resin was used, the technical problem that the outstanding properties, such as the thermal resistance of an epoxy resin and chemical resistance, will be reduced occurred.

[0008] This invention aims at offering the etching reagent of the epoxy resin hardened material excellent in safety while it makes easy roughening and etching removal of a non-denaturalized epoxy resin, without using concentrated sulfuric acid, a chromic acid, or an alkali permanganate.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The amount epoxy polymer of halogenation macromolecules was able to find out decomposing with an alkali metal compound in an amide system solvent, and this invention persons were able to perform this invention, as a result of examining many things about the decomposition reaction of the amount epoxy polymer of halogenation macromolecules. The etching reagent of the epoxy resin hardened material of this invention is a solution which consists of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols were heated under existence of a catalyst, and carried out the polymerization epoxy polymer, a cross linking agent, and a polyfunctional epoxy resin and which etches the hardened material of a thermosetting epoxy resin constituent, consists of an alcoholic system solvent solution of an amide system solvent and an alkali metal compound, and is characterized by the flash point being 90 degrees C or more.

[0010] The hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent in this invention is a hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent which consists of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols were heated under existence of a catalyst, and carried out the polymerization epoxy polymer, a cross linking agent, and a polyfunctional epoxy resin.

[0011] Molecular weight is 100,000 or more so-called amount epoxy polymers of macromolecules, and the epoxy polymer which has film organization potency sets to epoxy group:phenolic hydroxyl group = 1:0.9-1.1, the bottom of existence of a catalyst and the boiling point are 50 or less % of the weight of reaction solid content concentration among an amide system 130 degrees C or more or a ketone system solvent, and it heats the combination equivalent ratio of a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols, carries out the polymerization of a 2 organic-functions epoxy resin and the halogenation 2 organic-functions phenols, and is obtained.

[0012] If it is the compound which has two epoxy groups in intramolecular, what kind of thing may be used, for example, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, an aliphatic series chain-like epoxy resin, etc. can be used for this 2 organic-functions epoxy resin. When it can be used without limiting especially the molecular weight of these compounds, these compounds can be used, even if it can use several kinds together and components other than a 2 organic-functions epoxy resin are contained as an impurity.

[0013] The halogenide of bisphenol A which is the hydroquinone which what kind of thing is sufficient as as long as it is a compound with a halogen atom and two phenolic hydroxyl groups, for example, is a monocycle 2 organic-functions phenol, resorcinol, a catechol, and a polycyclic 2 organic-functions phenol, Bisphenol F, naphthalene diols, bisphenols, and these alkyl group substitution products etc. can be used for halogenation 2 organic-functions phenols. When it can be used without limiting especially the molecular weight of these compounds, these compounds can be used, even if it can use several kinds together, and it may use together the 2 organic-functions phenols which are not halogenated and components other than 2 organic-functions phenols are contained as an impurity.

[0014] A catalyst can be used without limiting, especially if it is a compound with catalyst ability which promotes the etherification reaction of an epoxy group and a phenolic hydroxyl group. For example, an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound, imidazole derivatives, An organic **** compound, a secondary amine, a tertiary amine, quaternary ammonium salt, etc. can be used, and an alkali metal compound is a desirable catalyst especially. As an example of an alkali metal compound Sodium, a lithium, the hydroxide of a potassium, a halogenide, an organic-acid salt, an alcoholate, a phenolate, a hydride, a HOU hydride, an amide, etc. can be used, and, moreover, these catalysts can be used together.

[0015] As a reaction solvent, an amide system or a ketone system solvent is desirable. As an amide system solvent Above 130 degrees C, if the boiling point dissolves the epoxy resin and phenols used as a raw material There is especially no limit. For example, a formamide, N-methyl formamide, N and N - dimethylformamide, an acetamide, N-methyl acetamide, N and N -

dimethylacetamide, N and N, N', and N' - tetramethylurea -- It can also use together with the solvent of others which can use 2 - pyrrolidone, an N - methyl - 2 - pyrrolidone, carbamic-acid ester, etc., and can use these solvents together, and are represented by a ketone system solvent, the ether system solvent, etc.

[0016] As synthetic conditions for a polymer, as for the combination equivalent ratio of a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols, it is desirable that it is epoxy group:phenolic hydroxyl group = 1:0.9-1.1, when a phenolic hydroxyl group is less than 0.9 to an epoxy group 1, or when a phenolic hydroxyl group exceeds 1.1 to an epoxy group 1, the molecular weight of an epoxy polymer becomes less than 100,000, and required film organization potency is not obtained.

[0017] It is desirable to make [as opposed to / generally / one mol of epoxy resins] a catalyst into about 0.0001-0.2 mols, although especially a limit does not have the loadings of a catalyst, and in less than 0.0001 mols, since catalysts run short, a reaction rate falls remarkably, and if it is difficult for molecular weight to obtain 100,000 or more epoxy polymers and it exceeds 0.2 mols, since side reaction other than the reaction of an epoxy group and a phenolic hydroxyl group arises, the molecular weight of an epoxy polymer will fall.

[0018] If it is desirable, and that it is 60-150 degrees C has a remarkably slow macromolecule quantification reaction and it exceeds 150 degrees C at less than 60 degrees C, side reaction of polymerization reaction temperature will increase and it will not carry out macromolecule quantification at the shape of a straight chain.

[0019] Although the solid content concentration in the case of the polymerization reaction using a solvent should just be 50 or less % of the weight, if it is desirable to carry out to 30 more or less % of the weight and it exceeds 50 % of the weight, gelation will take place during a reaction. Thus, the molecular weight which has film organization potency was able to obtain 100,000 or more so-called amount epoxy polymers of macromolecules.

[0020] As a cross linking agent of this amount epoxy polymer of macromolecules, reactant control of a cross linking agent is easy, and the mask isocyanates which carried out the mask (block) of the isocyanates which the preservation stability of a varnish tends to secure with the compound with other active hydrogen can be used. As for these isocyanates, it is desirable for the hexamethylene di-isocyanate by which what kind of thing is sufficient as long as it has two or more isocyanate radicals in intramolecular, for example, the mask was carried out by mask agents, such as phenols, oximes, and alcohols, diphenylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, tolylene diisocyanate, etc. to be mentioned, and to use especially, the isophorone diisocyanate by which the mask was carried out by phenols, and tolylene diisocyanate, in order to be heat-resistant improvement in a hardened material. If the reinforcement of a hardening film falls that it is desirable to make it the range whose isocyanate radical is 0.1-1.0Eq to 1.0Eq of alcoholic hydroxyl groups of the amount epoxy polymer of macromolecules as for the amount of this cross linking agent, and an isocyanate radical is less than 0.1 since bridge formation is not enough, and an isocyanate radical exceeds 1.0Eq, since a superfluous isocyanate radical remains on a hardening film, the dependability of a hardening film, such as moisture resistance, falls.

[0021] As long as it is the compound which has two or more epoxy groups in intramolecular as a polyfunctional epoxy resin, what kind of thing may be used. For example, a phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, The epoxy resin and cycloaliphatic epoxy resin which are glycidyl ether of phenols, such as a resol mold epoxy resin and the bisphenol A mold epoxy resin, Epoxidation polybutadiene, a glycidyl ester mold epoxy resin, a glycidyl amine mold epoxy resin, An isocyanurate mold epoxy resin, a flexible epoxy resin, etc. can be used, and especially the mixture of the bisphenol A mold epoxy resin or the bisphenol A mold epoxy resin, and a novolak mold epoxy resin is desirable because of improvement in thermal resistance. A hardening film will become weak, if the thermal resistance of a hardening film falls that it is desirable to make it 20 - 100% of the weight of the range to the amount epoxy polymer of macromolecules as for the amount of this polyfunctional epoxy resin, and it is less than 20 % of the weight and it exceeds 100 % of the weight.

[0022] These polyfunctional epoxy resins can be independent, or two or more kinds can be mixed, they can be used, and the curing agent and hardening accelerator of a polyfunctional

epoxy resin can be used further. As the curing agent and hardening accelerator of an epoxy resin, novolak mold phenol resin, a dicyandiamide, an acid anhydride, amines, imidazole derivatives, and phosphoretted hydrogen can be used, and it can also use combining these. Furthermore, as a silane coupling agent which can also add a silane coupling agent and is added for improvement in bond strength, an epoxy silane, an amino silane, a urea silane, etc. are desirable.

[0023] The etching reagent of the epoxy hardened material of this invention is obtained by blending and mixing and adjusting an amide system solvent and the alcoholic system solvent solution of an alkali metal compound. As long as the flash point is 90 degrees C or more, what kind of thing is sufficient as this amide system solvent, for example, an acetamide, N - methyl acetamide, 2 - pyrrolidone, an N - methyl - 2 - pyrrolidone, etc. can be used for it, there is effectiveness of making an epoxy resin hardened material swelling in an N - methyl - 2 - pyrrolidone, among these, and especially since the solubility of a decomposition product is good, it is desirable. Each of these solvents can be used together.

[0024] Moreover, if it dissolves in an alcoholic system solvent with alkali metal compounds, such as a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, and caesium, what kind of thing is sufficient as the alkali metal compound used for this invention, for example, metals, such as a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, and caesium, a hydride, a hydroxide, a HOU hydride, an amide, a fluoride, a chloride, a bromide, an iodide, a borate, phosphate, a carbonate, a sulfate, a nitrate, an organic-acid salt, a phenol salt, etc. can be used for it. Since safety, handling nature, and etching nature are good, an alkali-metal hydroxide is desirable and a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, and especially a potassium hydroxide are [among these] desirable.

[0025] The alcoholic system solvent used for this invention further again As long as the flash point is 90 degrees C or more, what kind of thing may be used. For example, ethylene glycol, A diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, Triethylene glycol, the triethylene glycol monomethyl ether, The triethylene glycol monoethyl ether, tetraethylene glycol, A polyethylene glycol, 1, 2 - propanediol, 1, 3 - propanediol, There are 1, 2 - butanediol, 1, 3 - butanediol, 1, 4 - butanediol, 2, 3 - butanediol, 1, 5 - pentanediol, a glycerol, dipropylene glycol, etc. Since ethylene glycol, diethylene-glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene-glycol, diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene-glycol-monoethyl-ether, diethylene-glycol monobutyl ether, 1, and 2 - propanediol has the high solubility of an alkali metal compound, it is [among these] especially desirable. These solvents can also use several kinds together.

[0026] The alcoholic system solvent solution of every above-mentioned alkali metal compound can be used for the etching reagent of the epoxy resin hardened material of this invention to every above-mentioned amide system solvent, and the combination of arbitration is possible for it. The range of loadings of 1 - 50 % of the weight of alcoholic system solvent solutions of an alkali metal compound is desirable to 50 - 99 % of the weight of amide system solvents. To 50 - 99 % of the weight of amide system solvents, if the alcoholic system solvent solution of an alkali metal compound is less than 1 % of the weight If etching nature falls for an alkali concentration fall and the alcoholic system solvent solution of an alkali metal compound exceeds 50 % of the weight to 50 - 99 % of the weight of amide system solvents, since the bloating tendency of an epoxy resin hardened material and the solubility of a decomposition product fall, it is not desirable.

[0027] Although what kind of concentration is sufficient as the alkali-metal-compound concentration of an alcoholic system solvent solution, 0.5 % of the weight - 30% of the weight of its range is desirable, and since the catabolic rate of an epoxy resin hardened material falls that it is less than 0.5 % of the weight, if it exceeds 30 % of the weight, since an alkali metal compound cannot dissolve in an alcoholic system solvent completely, it is not desirable preferably.

[0028] Moreover, when an etching reagent is heated till around 80 degrees C in the case of etching, since rise workability becomes good, catabolic rate is desirable. Under the present circumstances, on an activity, in order to secure the safety to fire explosion, the flash point of an etching reagent is made into 90 degrees C or more. As the etching approach, an epoxy resin

hardened material may be dipped into an etching reagent, air bubbles can be generated further, or vibration can also be given with a supersonic wave, spraying by a spray etc. can also be performed, and high pressure can also be applied further.

[0029]

[Embodiment of the Invention] Although this invention is concretely explained based on an example below, this invention is not limited to this.

[0030]

[Example]

170 degrees C of things of 50 micrometers of film thickness of AS-3000E (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name) which is the thermosetting epoxy adhesive film which consists of the amount epoxy polymer of example 1 bromination giant molecules, phenol resin mask-ized diisocyanate, and a cresol novolak mold epoxy resin were heated for 30 minutes, and the hardening film of an epoxy resin constituent was produced. Even if this hardening film is tough, it pulled it and it folded it, it did not break or go out. As a presentation of an etching reagent, the mixed solution of 20 % of the weight of ethylene glycol solutions of 80 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight) was prepared. When the hardening film was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 30 minutes. The flash point of this etching reagent was 92 degrees C.

[0031] The mixed solution of 20 % of the weight of ethylene glycol solutions of 80 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and a potassium hydroxide (potassium-hydroxide concentration: 20 % of the weight) was prepared as example 2 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 30 minutes. The flash point of this etching reagent was 92 degrees C.

[0032] The mixed solution of 20 % of the weight of ethylene glycol solutions of 80 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and a lithium hydroxide (lithium-hydroxide concentration: 2 % of the weight) was prepared as example 3 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 1 hour. The flash point of this etching reagent was 92 degrees C.

[0033] The mixed solution of 20 % of the weight of diethylene-glycol solutions of 80 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight) was prepared as example 4 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 26 minutes. The flash point of this etching reagent was 93 degrees C.

[0034] The mixed solution of 20 % of the weight of triethylene glycol solutions of 80 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight) was prepared as example 5 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 20 minutes. The flash point of this etching reagent was 93 degrees C.

[0035] The mixed solution of 20 % of the weight of tetraethylene glycol solutions of 80 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight) was prepared as example 6 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 18 minutes. The flash point of this etching reagent was 93 degrees C.

[0036] The mixed solution of 20 % of the weight of polyethylene-glycol #300 solutions of 80 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) was prepared as example 7 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 23 minutes. The flash point of this etching reagent was 92 degrees C.

[0037] The mixed solution of 20 % of the weight of diethylene-glycol monomethyl ether solution

of 80 % of the weight of N-methyl - 2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight) was prepared as example 8 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 16 minutes. The flash point of this etching reagent was 92 degrees C.

[0038] The mixed solution of 20 % of the weight of diethylene-glycol-monoethyl-ether solutions of 80 % of the weight of N-methyl - 2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) was prepared as example 9 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 25 minutes. The flash point of this etching reagent was 91 degrees C.

[0039] The mixed solution of 20 % of the weight of diethylene-glycol monobutyl ether solution of 80 % of the weight of N-methyl - 2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 8 % of the weight) was prepared as example 10 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 27 minutes. The flash point of this etching reagent was 91 degrees C.

[0040] The mixed solution of 1 of 80 % of the weight of N-methyl - 2-pyrrolidones and a sodium hydroxide and 20 % of the weight of 2 - propanediol solutions (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight) was prepared as example 11 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 27 minutes. The flash point of this etching reagent was 93 degrees C.

[0041] The mixed solution of 10 % of the weight of ethylene glycol solutions of 90 % of the weight of N-methyl - 2-pyrrolidones and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight) was prepared as example 12 etching reagent. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 50-degree C etching reagent and shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 35 minutes. The flash point of this etching reagent was 92 degrees C.

[0042] When the hardening film produced in the example of comparison 1 example 1 was dipped in 50-degree C N and N - dimethylformamide and was shaken lightly, the film had stopped the pattern also after 24 hours.

[0043] When the hardening film produced in the example of comparison 2 example 1 was dipped in the ethylene glycol solution of a sodium hydroxide 20 50-degree C% of the weight and was shaken lightly, the film had stopped the pattern also after 24 hours.

[0044] flash point measuring method use device: -- the amount of Cleveland open-end samples : 80ml programming-rate: -- a part for 5-degree-C/-- measurement frequency: -- every degree C [0045]

[Effect of the Invention] Even if it uses it as an insulating layer of a multilayer-interconnection plate, and can use it for the etchback processing for raising the desmearing and connection dependability which were generated when hole dawn was carried out with a drill and does not use specified chemical substances by this invention since etching of the hardened material of a thermosetting epoxy resin constituent was attained for example, as explained above, desmearing and etchback processing are attained. Moreover, 90 degrees C or more and the safety to activity top fire explosion since it is high also have the high flash point.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316445

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 13/02			C 0 9 K 13/02	
C 0 8 J 7/00			C 0 8 J 7/00	A
H 0 5 K 3/38		7511-4E	H 0 5 K 3/38	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-137786	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月31日	(72) 発明者	小川 信之 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72) 発明者	清水 浩 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72) 発明者	中祖 昭士 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化物のエッチング液

(57) 【要約】

【課題】濃硫酸、クロム酸、あるいはアルカリ過マンガン酸塩を使用しないで、無変性のエポキシ樹脂の粗化やエッチング除去を容易にすると共に、安全性に優れた、エポキシ樹脂硬化物のエッチング液を提供すること。

【解決手段】二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体と、架橋剤と、多官能エポキシ樹脂とからなる、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチングする溶液であって、アミド系溶媒とアルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液からなり、引火点が90℃以上であること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類とを触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体と、架橋剤と、多官能エポキシ樹脂とからなる、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチングする溶液であって、アミド系溶媒と、アルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液とからなり、引火点が90℃以上であることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項2】アミド系溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項3】アルカリ金属化合物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのいずれかであることを特徴とする請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項4】アルコール系溶媒が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-プロパンジオールのうちから選択されたものであることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項5】アミド系溶媒が50～99重量%の範囲であり、アルカリ金属化合物の濃度が0.5～30重量%の範囲のアルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液が1～50重量%の範囲であることを特徴とする請求項1～4のうちのいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁材料、接着剤、塗料などに用いられるフィルム化可能な熱硬化性エポキシ樹脂硬化物を侵食するエッチング液に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、ポリイミド樹脂と同様にその電気特性、接着性に優れているため種々の分野で利用されており、その用途が広がるにつれ、樹脂の一部を粗化や除去して使用するような用途が出てきた。

【0003】ポリイミド樹脂を粗化したり除去するためのエッチング液に関しては、特開昭50-4577号公報、特開昭51-27464号公報、または特開昭53-49068号公報等により提案されているように、ヒドラジン等の塩基性溶液がよく知られている。

【0004】エポキシ樹脂を粗化したり除去するためのエッチング液に関しては、特開昭54-144968号公報や特開昭62-104197号公報等により提案さ

れているように、プリント配線板に用いられるエポキシ樹脂硬化物の表面粗化処理やデスミア処理、またはエッチバック処理等に用いられる、濃硫酸、クロム酸、あるいはアルカリ過マンガン酸塩などのエッチング液が知られている。

【0005】またエポキシ樹脂に、アルカリに可溶なアクリル樹脂を添加して粗化やエッチング除去を容易にする方法も、特開平5-218651号公報により、提案されている。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】無変性のエポキシ樹脂の硬化物を、粗化したり、エッチング除去するのは、濃硫酸、クロム酸、あるいはアルカリ過マンガン酸塩を使用しているが、これらの液は、労働安全衛生法の特定化学物質に該当する薬品であり、取扱いに十分な注意が必要であり、さらに取扱い者には定期的に健康診断が義務付けられている等、安全に注意しなければならないという課題がある。さらに、濃硫酸は、吸水性が強いために、十分な濃度管理を必要とし、アルカリ過マンガン酸塩は、エポキシ樹脂を完全に除去するには、80℃前後の高温と30分以上の時間が必要である。

【0007】また、エポキシ樹脂を、粗化したり、エッチング除去することを容易にするためにアクリル樹脂を添加した変性エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂の耐熱性、耐薬品性等の優れた特性を低下させてしまうという課題があった。

【0008】本発明は、濃硫酸、クロム酸、あるいはアルカリ過マンガン酸塩を使用しないで、無変性のエポキシ樹脂の粗化やエッチング除去を容易にすると共に、安全性に優れた、エポキシ樹脂硬化物のエッチング液を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ハロゲン化高分子量エポキシ重合体の分解反応について種々検討した結果、ハロゲン化高分子量エポキシ重合体が、アミド系溶媒中でアルカリ金属化合物により分解することを見出し、本発明を行うことができた。本発明のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液は、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体と、架橋剤と、多官能エポキシ樹脂とからなる、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチングする溶液であって、アミド系溶媒とアルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液とからなり、引火点が90℃以上であることを特徴とする。

【0010】本発明における熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化

性エポキシ樹脂組成物の硬化物である。

【0011】フィルム形成能を有するエポキシ重合体は、分子量が100,000以上の、いわゆる高分子量エポキシ重合体であり、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類の配合当量比をエポキシ基：フェノール性水酸基=1：0.9～1.1とし、触媒の存在下、沸点が130℃以上のアミド系又はケトン系溶媒中、反応固形分濃度50重量%以下で、加熱して重合させて得られる。

【0012】この二官能エポキシ樹脂には、分子内に二個のエポキシ基をもつ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂などが使用できる。これらの化合物の分子量は、特に限定することなく使用できる上、これらの化合物は、何種類かを併用することができ、また、二官能エポキシ樹脂以外の成分が不純物として含まれていても使用できる。

【0013】ハロゲン化二官能フェノール類には、ハロゲン原子及び二個のフェノール性水酸基をもつ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフタレンジオール類、ビスフェノール類、これらのアルキル基置換体のハロゲン化物などが使用できる。これらの化合物の分子量は、特に限定することなく使用できる上、これらの化合物は、何種類かを併用することができるし、ハロゲン化されていない二官能フェノール類を併用してもよく、また、二官能フェノール類以外の成分が不純物として含まれていても使用できる。

【0014】触媒は、エポキシ基とフェノール性水酸基のエーテル化反応を促進させるような触媒能をもつ化合物であれば特に限定することなく使用でき、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、イミダゾール類、有機りん化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩などが使用でき、なかでもアルカリ金属化合物が、好ましい触媒であり、アルカリ金属化合物の例としては、ナトリウム、リチウム、カリウムの水酸化物、ハロゲン化物、有機酸塩、アルコラート、フェノラート、水素化物、ホウ水素化物、アミドなどが使用でき、しかも、これらの触媒は、併用することができる。

【0015】反応溶媒としては、アミド系又はケトン系溶媒が好ましく、アミド系溶媒としては、沸点が130℃以上で、原料となるエポキシ樹脂とフェノール類を溶解すれば、特に制限はなく、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-

ジメチルアセトアミド、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、カルバミド酸エステルなどが使用でき、これらの溶媒は、併用することができ、また、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒などに代表されるその他の溶媒と併用することもできる。

【0016】重合体の合成条件としては、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類の配合当量比は、エポキシ基：フェノール性水酸基=1：0.9～1.1であることが望ましく、エポキシ基1に対してフェノール性水酸基が0.9未満の場合や、エポキシ基1に対してフェノール性水酸基が1.1を超える場合には、エポキシ重合体の分子量が100,000未満となり、必要なフィルム形成能が得られない。

【0017】触媒の配合量は、特に制限はないが、一般には、エポキシ樹脂1モルに対して触媒を0.0001～0.2モル程度とすることが好ましく、0.0001モル未満では、触媒が不足するので反応速度が著しく低下し、分子量が100,000以上のエポキシ重合体を得るのが困難であり、0.2モルを超えると、エポキシ基とフェノール性水酸基との反応以外の副反応が生じるためエポキシ重合体の分子量が低下する。

【0018】重合反応温度は、60～150℃であることが望ましく、60℃未満では高分子量化反応が著しく遅く、150℃を超えると副反応が多くなり、直鎖状に高分子量化しない。

【0019】溶媒を用いた重合反応の際の固形分濃度は、50重量%以下であればよいが、さらには30重量%以下にすることが望ましく、50重量%を超えると、反応中にゲル化が起こる。このようにしてフィルム形成能を有する分子量が100,000以上の、いわゆる高分子量エポキシ重合体を得られた。

【0020】この高分子量エポキシ重合体の架橋剤として、架橋剤の反応性制御が容易でワニスの保存安定性が確保し易いイソシアネート類を、他の活性水素をもつ化合物でマスク（ブロック）したマスクイソシアネート類を用いることができる。このイソシアネート類は、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するものであればどのようなものでもよく、例えば、フェノール類、オキシム類、アルコール類などのマスク剤でマスクされたヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどが挙げられ、特に、硬化物の耐熱性の向上のためには、フェノール類でマスクされたイソホロンジイソシアネートや、トリレンジイソシアネートを用いることが好ましい。この架橋剤の量は、高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基1.0当量に対し、イソシアネート基が0.1～1.0当量の範囲にすることが好ましく、イソシアネート基が0.1未満であると、架橋が十分でないため、硬化フィルムの強度が低

下し、イソシアネート基が1.0当量を超えると、過剰のイソシアネート基が硬化フィルムに残存するため、硬化フィルムの耐湿性等の信頼性が低下する。

【0021】多官能エポキシ樹脂としては、分子内に2個以上のエポキシ基をもつ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのフェノール類のグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、可とう性エポキシ樹脂などが使用でき、特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、又はビスフェノールA型エポキシ樹脂とノボラック型エポキシ樹脂との混合物は、耐熱性の向上のために好ましい。この多官能エポキシ樹脂の量は、高分子量エポキシ重合体に対し、20~100重量%の範囲にすることが好ましく、20重量%未満であると、硬化フィルムの耐熱性が低下し、100重量%を超えると、硬化フィルムが脆くなる。

【0022】これらの多官能エポキシ樹脂は、単独で又は2種類以上混合して用いることができ、さらに、多官能エポキシ樹脂の硬化剤及び硬化促進剤を用いることができる。エポキシ樹脂の硬化剤及び硬化促進剤としては、ノボラック型フェノール樹脂、ジシアンジアミド、酸無水物、アミン類、イミダゾール類、フォスフィン類などが使用でき、これらを組み合わせて用いることもできる。さらに、接着強度の向上のために、シランカップリング剤を添加することもでき、添加するシランカップリング剤としては、エポキシシラン、アミノシラン、尿

素シラン等が好ましい。

【0023】本発明のエポキシ硬化物のエッチング液は、アミド系溶媒と、アルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液を配合、混合して調整することにより得られる。このアミド系溶媒は、引火点が90℃以上であればどのようなものでもよく、例えば、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどが使用でき、これらのうちN-メチル-2-ピロリドンには、エポキシ樹脂硬化物を膨潤させる効果があり、分解物の溶解性が良好なために特に好ましい。これらの溶媒は、いずれも併用することができる。

【0024】また、本発明に用いるアルカリ金属化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属化合物でアルコール系溶媒に溶解するものであればどのようなものでもよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の金属、水素化物、水酸化物、ホウ水素化物、アミド、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、ホウ酸塩、リン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、フェノ

ール塩などが使用できる。これらのうち、安全性、取扱い性、及びエッチング性の良好なことから、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特に好ましい。

【0025】さらにまた、本発明に用いるアルコール系溶媒は、引火点が90℃以上であればどのようなものでもよく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、グリセリン、ジプロピレングリコールなどがある。これらのうち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-プロパンジオールは、アルカリ金属化合物の溶解性が高いために、特に好ましい。これらの溶媒は、何種類かを併用することもできる。

【0026】本発明のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液は、上記のどのアミド系溶媒に対しても、上記のどのアルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液をも用いることができ、任意の組み合わせが可能である。配合量は、アミド系溶媒5.0~9.9重量%に対し、アルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液1~5.0重量%の範囲が好ましく、アミド系溶媒5.0~9.9重量%に対し、アルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液が1重量%未満であると、アルカリ濃度低下のためエッチング性が低下し、アミド系溶媒5.0~9.9重量%に対し、アルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液が5.0重量%を超えると、エポキシ樹脂硬化物の膨潤性、分解物の溶解性が低下するため好ましくない。

【0027】アルコール系溶媒溶液のアルカリ金属化合物濃度は、どのような濃度でも構わないが、0.5重量%~3.0重量%の範囲が好ましく、0.5重量%未満であると、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下するため好ましくなく、3.0重量%を超えると、アルコール系溶媒にアルカリ金属化合物が完全に溶解できないので好ましくない。

【0028】また、エッチングの際に、エッチング液を80℃前後まで加熱すると、分解速度が高まり作業性が良くなるので好ましい。この際、作業上、火災爆発に対する安全性を確保するため、エッチング液の引火点は、90℃以上とする。エッチング方法としては、エポキシ

樹脂硬化物を、エッチング液中に浸してもよいし、さらに気泡を発生させたり、超音波により振動を与えたりすることもでき、スプレー等による噴霧もでき、さらに高圧をかけることもできる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0030】

【実施例】

実施例1

臭素化高分子量エポキシ重合体、フェノール樹脂マスカ化ジイソシアネート、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ接着フィルムであるAS-3000E（日立化成工業株式会社製、商品名）のフィルム厚50μmのものを、170℃、30分加熱して、エポキシ樹脂組成物の硬化フィルムを作製した。この硬化フィルムは強靱であり、引っ張っても折っても割れたり切れたりしなかった。エッチング液の組成として、N-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液（水酸化ナトリウム濃度：20重量%）20重量%の混合溶液を調製した。硬化フィルムを、50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、30分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は92℃であった。

【0031】実施例2

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化カリウムのエチレングリコール溶液（水酸化カリウム濃度：20重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、30分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は92℃であった。

【0032】実施例3

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化リチウムのエチレングリコール溶液（水酸化リチウム濃度：2重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、1時間で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は92℃であった。

【0033】実施例4

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムのジエチレングリコール溶液（水酸化ナトリウム濃度：15重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、26分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は93℃であった。

【0034】実施例5

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムのトリエチレングリコール溶液（水酸化ナトリウム濃度：15重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、20分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は93℃であった。

【0035】実施例6

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムのテトラエチレングリコール溶液（水酸化ナトリウム濃度：15重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、18分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は93℃であった。

【0036】実施例7

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムのポリエチレングリコール#300溶液（水酸化ナトリウム濃度：10重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、23分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は92℃であった。

【0037】実施例8

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液（水酸化ナトリウム濃度：15重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、16分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は92℃であった。

【0038】実施例9

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノエチルエーテル溶液（水酸化ナトリウム濃度：10重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、25分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は91℃であった。

【0039】実施例10

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノブチルエーテル溶液（水酸化ナトリウム濃度：8重量%）20重量%の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、27分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は91℃であった。

【0040】実施例11

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン80重量%、水酸化ナトリウムの1, 2-プロパンジオール溶

液（水酸化ナトリウム濃度：15重量％）20重量％の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、27分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は93℃であった。

【0041】実施例12

エッチング液としてN-メチル-2-ピロリドン90重量％、水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液（水酸化ナトリウム濃度：20重量％）10重量％の混合溶液を調製した。実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、35分で粉末状に分解した。このエッチング液の引火点は92℃であった。

【0042】比較例1

実施例1で作製した硬化フィルムを50℃のN、N-ジメチルホルムアミドに浸し、軽く振とうしたところ、24時間後でもフィルムは原型をとどめていた。

【0043】比較例2

実施例1で作製した硬化フィルムを50℃の20重量％＊

＊水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液に浸し、軽く振とうしたところ、24時間後でもフィルムは原型をとどめていた。

【0044】引火点測定法

使用機器：クリーブランド開放式

試料量：80ml

昇温速度：5℃/分

測定頻度：1℃毎

【0045】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によって、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物がエッチング可能となったため、例えば多層配線板の絶縁層として使用し、ドリルにより穴明けした際に発生したスミア除去や接続信頼性を向上させるためのエッチバック処理に使用が可能であり、特定化学物質を使用しなくともスミア除去やエッチバック処理が可能となる。また、引火点が90℃以上と高いことから、作業上火災爆発に対する安全性も高い。

フロントページの続き

(72)発明者 津山 宏一

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72)発明者 浦崎 直之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内